



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 199 54 510 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
C 07 C 45/50
B 01 J 31/12
B 01 J 31/22

⑯ Aktenzeichen: 199 54 510.3

⑯ Anmeldetag: 12. 11. 1999

⑯ Offenlegungstag: 17. 5. 2001

DE 199 54 510 A 1

⑯ Anmelder:

Oxeno Olefinchemie GmbH, 45772 Marl, DE

⑯ Erfinder:

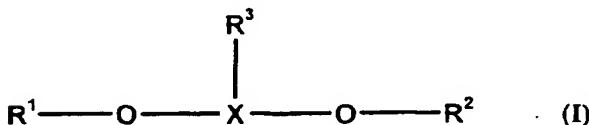
Selent, Detlef, Dipl.-Chem. Dr., 10318 Berlin, DE;
Börner, Armin, Dipl.-Chem. Dr., 18059 Rostock, DE;
Hess, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 45770 Marl, DE;
Röttger, Dirk, Dipl.-Chem. Dr., 45657
Recklinghausen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

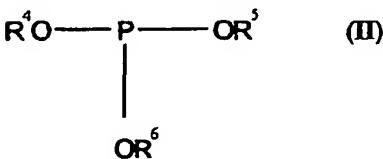
⑯ Verfahren zur katalytischen Herstellung von Aldehyden aus Olefinen unter Einsatz von Ligandenmischungen

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden mit 4 bis 25 Kohlenstoffatomen durch katalytische Hydroformylierung der entsprechenden Olefine, wobei als Katalysator ein Metall der 8. Nebengruppe des Periodensystems in Gegenwart eines Liganden A der Formel I

Kohlenstoffatomen,
wobei je zwei der Reste R⁴, R⁵ und R⁶ eine kovalente Verknüpfung aufweisen können, verwendet wird.



mit X = As, Sb oder P und
R¹, R², R³: substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen
wobei zwei der Reste R¹, R², R³ eine kovalente Verknüpfung aufweisen können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Kohlenwasserstoffreste R¹, R², R³ ein Heteroatom aus der Gruppe O, S, N, F, Cl, Br, I, Se und Te enthält, und eines Liganden B der Formel II



mit R⁴, R⁵, R⁶: substituierter oder unsubstituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff mit 1 bis 50

DE 199 54 510 A 1

DE 199 54 510 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung von Olefinen oder Olefingemischen in Anwesenheit eines Katalysators, bestehend aus einem Metall der 8. Nebengruppe, einem Phosphitliganden und einem funktionalisierten Phosphonitliganden.

5 Aldehyde, insbesondere solche mit 4 bis 25 C-Atomen, können durch katalytische Hydroformylierung (oder Oxo-Reaktion) von um ein Kohlenstoffatom kürzeren Olefinen hergestellt werden. Die Hydrierung dieser Aldehyde erbt Alkohole, die zum Beispiel zur Herstellung von Weichmachern oder als Detergentien genutzt werden. Die Oxidation der Aldehyde liefert Carbonsäuren, die beispielsweise zur Herstellung von Trocknungsbeschleunigern für Lacke oder als Stabilisatoren für PVC verwendet werden können.

10 Die Art des Katalysatorsystems und die optimalen Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierung sind von der Reaktivität des eingesetzten Olefins abhängig. Einen kompakten Überblick über die Hydroformylierung, Beispiele für Katalysatoren und ihre Einsatzgebiete, gängige großtechnische Prozesse usw. finden sich in B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, Weinheim, New-York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996, Vol. 1, S. 29–104. Die Abhängigkeit der Reaktivität der Olefine von ihrer Struktur ist unter anderem von J. Falbe, "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, S. 95 ff., beschrieben. Die unterschiedliche Reaktivität von isomeren Octenen ist ebenfalls bekannt (B. L. Haymore, A. von Hasselt, R. Beck, Annals of the New York Acad. Sci., 415 (1983), S. 159–171).

15 Über die unterschiedlichen Prozesse und Katalysatoren ist eine Vielzahl von Olefinen für die Oxierung zugänglich. Ein mengenmäßig bedeutender Rohstoff ist Propen, aus dem n- und i-Butyraldehyd erhalten werden.

20 Technische Olefingemische, die als Edukte für die Oxo-Synthese verwendet werden, enthalten oftmals Olefine der verschiedensten Strukturen mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden, unterschiedlicher Lage der Doppelbindung im Molekül und gegebenenfalls auch unterschiedlichen C-Zahlen. Ein typisches Beispiel ist Raffinat I als Mischung der C₄-Olefine 1-Buten, 2-Buten und Isobuten. Besonders gilt dies für Olefingemische, die durch Di-, Tri- oder weitergehende 25 Oligomerisierung von C₂-C₅-Olefinen oder anderen leicht zugänglichen höheren Olefinen bzw. durch Cooligomerisierung von Olefinen entstanden sind. Als Beispiele für technische Olefingemische, die durch Hydroformylierung zu den entsprechenden Aldehydgemischen umgesetzt werden können, seien Tri- und Tetrapropene sowie Di-, Tri- und Tetrabutene genannt.

25 Die Produkte der Hydroformylierung sind durch die Struktur der Einsatzolefine, das Katalysatorsystem und die Reaktionsbedingungen bestimmt. Unter Bedingungen, bei denen es zu keiner Verschiebung der Doppelbindung im Olefin kommt, im Folgenden als nicht-isomerisierende Bedingungen bezeichnet, wird die Formylgruppe an der Stelle im Molekül eingeführt, an der sich die Doppelbindung befand, wobei wiederum zwei unterschiedliche Produkte entstehen können. So kann beispielsweise bei der Hydroformylierung von 1-Penten Hexanal und 2-Methylpentanal gebildet werden. Bei der Hydroformylierung von 1-Penten unter isomerisierenden Bedingungen, bei der neben der eigentlichen Oxierung auch eine Verschiebung der Doppelbindung im Olefin stattfindet, würde zusätzlich 2-Ethylbutanal als Produkt zu erwarten sein.

30 Sind als Folgeprodukt der Oxoaldehyde Alkohole für die Herstellung von Detergentien und Weichmachern angestrebt, so sollen durch die Oxoreaktion möglichst lineare Aldehyde hergestellt werden. Die hieraus synthetisierten Produkte weisen besonders vorteilhafte Eigenschaften auf, z. B. niedrige Viskositäten der daraus hergestellten Weichmacher.

35 Die oben genannten technischen Olefingemische enthalten oftmals nur geringe Anteile an Olefinen mit endständiger Doppelbindung. Um aus ihnen Produkte herzustellen, in denen mehr terminal oxidiertes Olefin vorliegt als im ursprünglichen Olefingemisch, muß unter isomerisierenden Bedingungen hydroformyliert werden. Geeignete Verfahren dafür sind beispielsweise Hochdruck-Hydroformylierungen mit Kobaltkatalysatoren. Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß relativ viel Nebenprodukte, zum Beispiel Alkane, Acetale oder Ether gebildet werden.

40 Bei der Verwendung von Rhodiumkomplexen als Katalysator ist der Ligand für die Produktzusammensetzung der Aldehyde mitbestimmend. Nichtmodifizierte Rhodiumcarbonylkomplexe katalysieren die Hydroformylierung von Olefinen mit endständigen und innenständigen Doppelbindungen, wobei die Olefine auch verzweigt sein können, zu Aldehyden mit einem hohen Verzweigungsgrad. Der Anteil an terminal oxidiertem Olefin ist, im Vergleich zum Kobalt-oxidierten Produkt, deutlich geringer.

45 Mit einem ligandmodifizierten Katalysatorsystem, bestehend aus Rhodium und Triorganophosphin, z. B. Triphenylphosphin werden α -Olefine mit hoher Selektivität terminal hydroformyliert. Eine Isomerisierung der Doppelbindungen und/oder die Hydroformylierung der innenständigen Doppelbindungen tritt kaum auf.

50 Die Oxierung von Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen an Katalysatorsystemen, die sterisch anspruchsvolle Phosphitliganden enthalten, erfolgt nicht zufriedenstellend bei hohen Umsätzen mit gleichzeitig hoher n/iso-Selektivität.

55 Eine Übersicht über den Einfluß von Liganden auf die Aktivität und Selektivität bei der Hydroformylierung findet sich im oben zitierten Buch von B. Cornils und W. A. Herrmann.

60 Verglichen mit Phosphin- oder Phosphitliganden finden sich in der Fachliteratur nur wenige Publikationen zum Einsatz von Phosphonigsäurediester (im Folgenden Phosphonit genannt) als Liganden in Oxierungsreaktionen. In JP-OS Hei 9-268152, WO 98/43935 und in JP-AS Hei 9-255610 werden Katalysatorsysteme, bestehend aus Rhodium, einem Triorganophosphonit-Liganden oder einem zweizähnigen Phosphonitliganden für die Hydroformylierung von acyclischen oder cyclischen Olefinen bzw. Olefingemischen beschrieben. Die Hydroformylierung von Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen ist jedoch nicht offenbart. Weiterhin finden sich keine Angaben über die Struktur der Produkte, insbesondere über das Verhältnis von innenständiger zu terminaler Oxierung.

65 WO 97/20795 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren, bei dem Metallorganophosphite und sterisch gehinderte Organophosphorliganden eingesetzt werden. Diese Ligandenkombination soll durch die unterschiedliche katalytische Aktivität der einzelnen Liganden als Indikator für die Aktivität des Gesamtsystems dienen. Phosphonitliganden sind in WO 97/20795 nicht beschrieben.

Es ist weiterhin z. B. durch EP 0 214 622 bekannt, mehrzähnige Polyphosphitliganden als Bestandteil von Hydrofor-

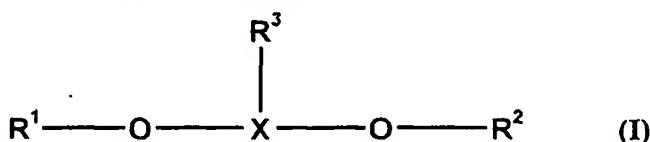
DE 199 54 510 A 1

mylierungskatalysatoren einzusetzen. Hier werden auch verschiedene Liganden gleichzeitig verwendet. Die Auswirkungen von Ligandenmischungen auf die Linearität des Produkts sind nicht beschrieben; insbesondere ist eine erwünschte Steuerung der Reaktion zu linearen Aldehyden nicht offenbart.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen bereitzustellen, mit dem verzweigte, unverzweigte, end- oder innenständige Olefine mit hohen Ausbeuten und Selektivitäten terminal oxidiert werden können, d. h. möglichst lineare Aldehyde hergestellt werden können. 5

Es wurde überraschend gefunden, daß die Hydroformylierung von Olefinen unter Katalyse von Metallen der 8. Nebengruppe mit Phosponiten, - arsenoniten und -stiboneniten in Gegenwart von Organophosphiten mit hohen Ausbeuten und Selektivitäten zu linearen, endständig oxidierten Produkten führt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden mit 4 bis 25 Kohlenstoffatomen durch katalytische Hydroformylierung der entsprechenden Olefine, wobei als Katalysator ein Metall der 8. Nebengruppe des Periodensystems in Gegenwart eines Liganden A der Formel I 10



5

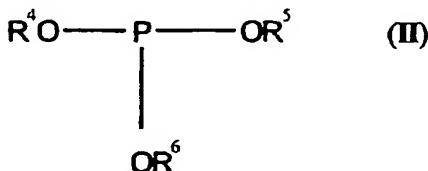
10

15

20

25

mit $X = As, Sb$ oder P und
 R^1, R^2, R^3 : substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,
wobei zwei der Reste R^1, R^2, R^3 eine kovalente Verknüpfung aufweisen können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Kohlenwasserstoffreste R^1, R^2, R^3 ein Heteroatom aus der Gruppe O, S, N, F, Cl, Br, I, Se und Te enthält, und eines Liganden B der Formel II



30

35

40

mit R^4, R^5, R^6 : substituierter oder unsubstituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,
wobei je zwei der Reste R^4, R^5 und R^6 eine kovalente Verknüpfung aufweisen können, verwendet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von weitgehend endständigen Aldehyden, d. h. Produkte mit einem hohen $n : iso$ -Verhältnis bei gleichzeitig guten Gesamtausbeuten. Dies bedeutet eine deutliche Verbesserung der bekannten Verfahren, die entweder gute Ausbeuten mit mäßigen $n : iso$ -Selektivitäten oder mäßige Ausbeuten mit guten $n : iso$ -Selektivitäten zeigen.

Das einem Aldehyd entsprechende Olefin wird durch das erfindungsgemäße Verfahren um ein Kohlenstoffatom verlängert; bzw. das entsprechende Olefin weist ein Kohlenstoffatom weniger als der Aldehyd auf.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Liganden A werden im Folgenden jeweils als heterofunktionalisierte Phosphonite, Arsenonite oder Stibonenite bezeichnet. Unter diesen heterofunktionalisierten Phosphoniten, Arsenoniten oder Stiboneniten werden Verbindungen mit einem Atom der fünften Hauptgruppe des Periodensystems (P, As, Sb) verstanden, das ein freies Elektronenpaar und zwei Einfachbindungen zu jeweils einem Sauerstoffatom und eine Einfachbindung zu einem Kohlenstoffatom besitzt. Die allgemeinen Formeln I, III, IV, V, VI und VII sowie die Beispiele der Tabelle 1 zeigen mögliche Liganden A für das erfindungsgemäße Verfahren.

Die Liganden A enthalten neben dem Atom der 5. Hauptgruppe mindestens ein weiteres Heteroatom mit mindestens einem freien Elektronenpaar. Das Atom der fünften Hauptgruppe und das weitere Heteroatom sind im Ligand A derart angeordnet, daß ein Metallatom intramolekular an diesen beiden Atomen gleichzeitig koordiniert sein kann. Die trifft zum Beispiel zu, wenn ein Phosphoratom, ein Heteroatom und die dazwischenliegenden Atome mit dem koordinierten Metallatom einen 4- bis 15gliedrigen Ring, vorzugsweise einen 4- bis 9gliedrigen Ring bilden können.

Diese Heteroatome können Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Selen oder Tellur sein. Diese Heteroatome können in funktionellen Gruppen wie z. B. Ethern, Thioethern und tertiären Aminen enthalten sein und/ oder Teil einer Kohlenstoffkette oder eines Ringes sein. Es ist auch möglich, daß die Liganden A mehr als ein Heteroatom enthalten, das diesen Forderungen entspricht. Die erfindungsgemäß eingesetzten Liganden A sollten eine koordinative Bindung zwischen Heteroatom und Metall ausbilden können, die eine geringere Stärke besitzt, als die zwischen dem Atom der fünften Hauptgruppe, d. h. P, As, Sb und dem Metall.

In der Fachliteratur werden Liganden, die neben einer starken Wechselwirkung zu einem Metall eine zweite, aber deutlich schwächere (labile) Wechselwirkung aufweisen, oft als hemilabile Liganden bezeichnet (Übersichtsartikel: A. Bader, E. Linder, Coord. Chem. Rev. 1991, 108, 27-110; C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, Prog. Inorg. Chem. 1999, 48, 233). Für einige Literaturbeispiele konnte anhand von Röntgenstrukturen die zweite, schwächere Wechselwirkung des Liganden, d. h. des Heteroatoms mit dem Metall nachgewiesen werden. Für die vorliegenden heterofunktionalisierten Liganden A ist das Koordinationsverhalten nicht bekannt, es kann aber aus sterischen Überlegungen geschlossen werden, daß jeweils eine Koordination des Metallatoms über z. B. ein Phosphoratom und ein Heteroatom besteht.

Als katalytisch aktives Metall kommen die Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente in Frage,

50

45

55

60

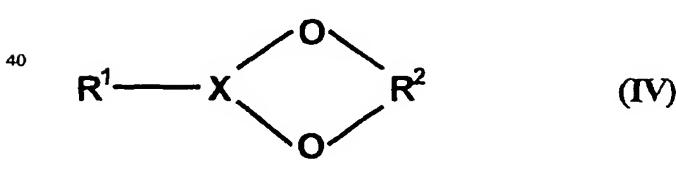
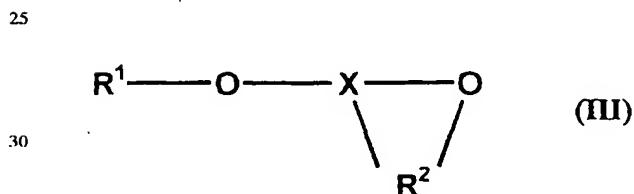
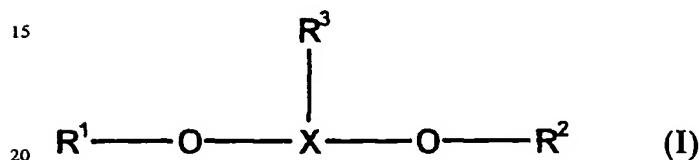
65

DE 199 54 510 A 1

wie Rhodium, Kobalt, Platin oder Ruthenium.

Der aktive Katalysatorkomplex für die Hydroformylierung wird im erfindungsgemäßen Verfahren aus einem Salz oder einer Verbindung des Metalls der 8. Nebengruppe des Periodensystems (Katalysatorvorläufer), den Liganden A und B, Kohlenmonoxid und H₂ gebildet, zweckmäßig geschieht dies *in situ* während der Hydroformylierung. Diese Komponenten des Katalysators können in den Prozeß gleichzeitig oder nebeneinander eingeschleust werden; der Katalysatorkomplex bildet sich dann mit dem Synthesegas. Übliche Katalysatorvorläufer sind beispielsweise Octanoate, Nonanoate oder Acetylacetone. Das molare Verhältnis zwischen Metall und den Liganden A und B liegt jeweils bei 1 : 1 bis 1 : 100, bevorzugt zwischen 1 : 1 und 1 : 50. In der Praxis haben sich Metall/Ligand-Verhältnisse von 1 : 5, 1 : 10 oder 1 : 20 bewährt. Die Konzentration des Metalls im Reaktionsgemisch liegt im Bereich von 1 ppm bis 1000 ppm, vorzugsweise im Bereich 5 ppm bis 300 ppm. Die Reaktionstemperaturen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen zwischen 60°C und 180°C, vorzugsweise zwischen 90°C und 150°C, die Drücke betragen 1–300 bar, vorzugsweise 10–60 bar.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Liganden A können Strukturen gemäß den Formel I, III, IV, V, VI oder VII aufweisen.

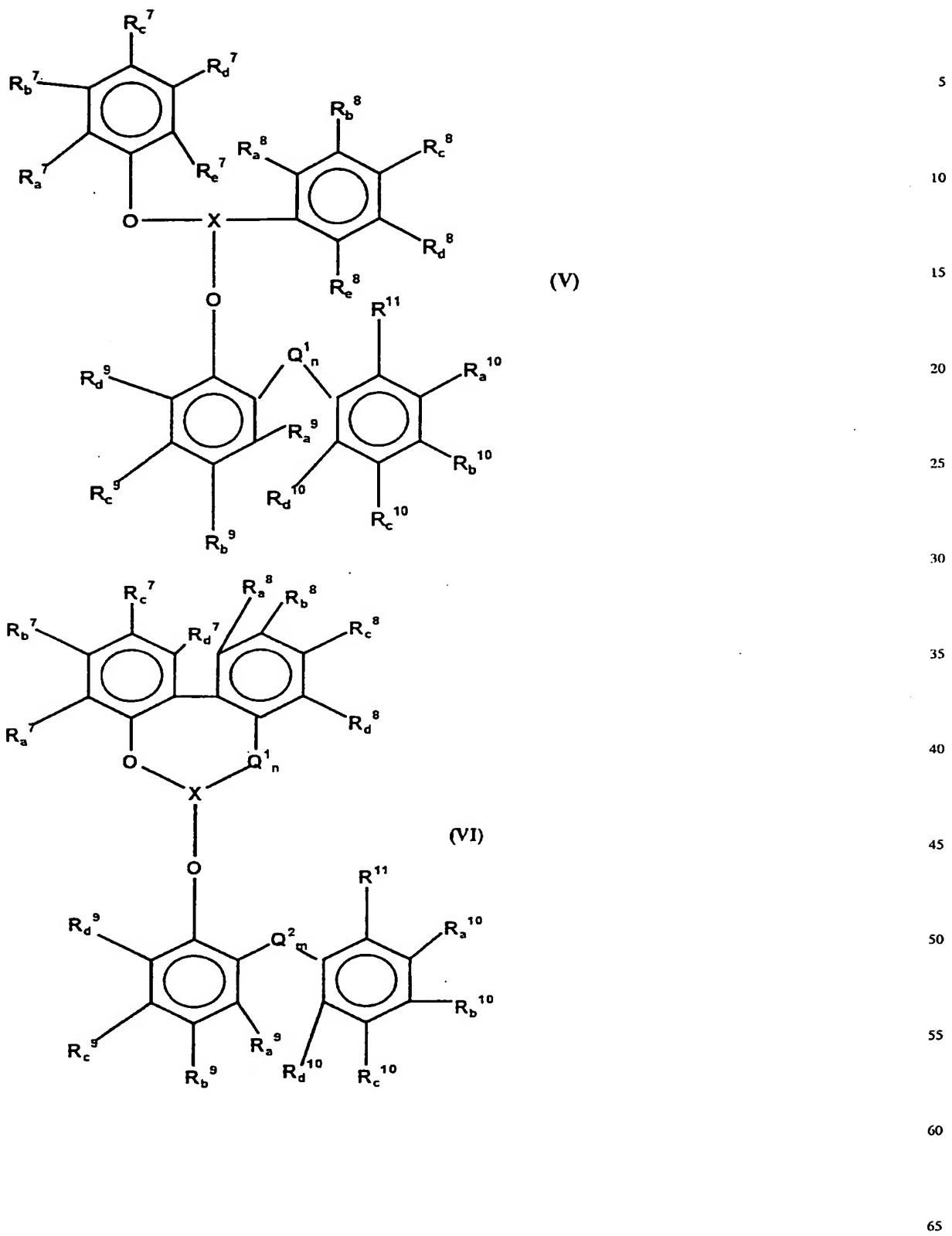


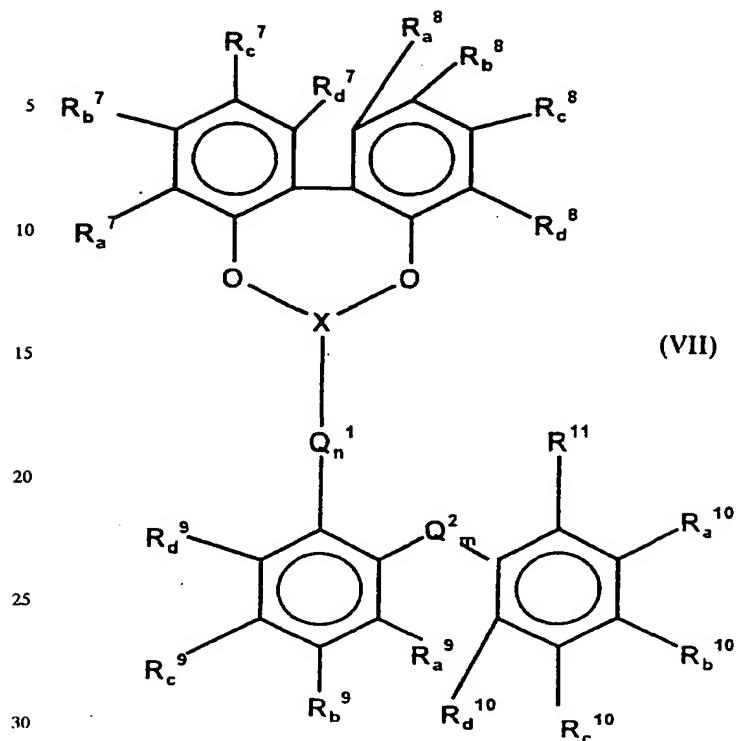
50

55

60

65





Die Reste R^1 , R^2 und R^3 stehen in diesen Formeln jeweils für einen substituierten oder unsubstituierten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Kohlenwasserstoffreste R^1 , R^2 oder R^3 ein Heteroatom aus der Gruppe O, S, N, F, Cl, Br, I, Se und Te enthält. Jeweils zwei der Reste R^1 , R^2 und R^3 können eine kovalente Verknüpfung zueinander aufweisen. Der Rest R^2 bezeichnet in den Formeln III und IV selbstverständlich zweiwertige Kohlenwasserstoffreste.

Die Reste R^7_{a-e} , R^8_{a-e} , R^9_{a-d} und R^{10}_{a-d} stehen für H, einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder für eine aliphatische oder aromatische Alkoxygruppe, jeweils mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten mit den Indices a-e jeweils für gleiche oder verschiedene Substituenten stehen können.

Beispiele für Liganden A mit einsetzbaren Substituentenmustern sind in Tabelle 1 aufgeführt.

R^{11} steht für $-O-R^{12}$, $-CH_2-O-R^{12}$, $-COOR^{12}$, $-SR^{12}$, $-NR^{12}R^{13}$, $-CH_2NR^{12}R^{13}$, $-CH_2CO_2M$, $-N = CR^{12}R^{13}$, wobei R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sein können und die gleiche Bedeutung wie R^7_a besitzen und $M = H, Li, Na, K, NH_4$ bedeuten.

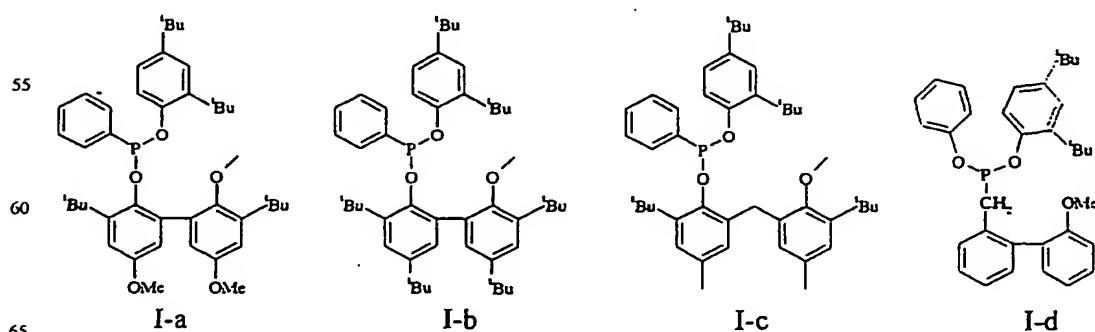
Beispiele für die Reste R^7_{a-e} , R^8_{a-e} , R^9_{a-d} und R^{10}_{a-d} sind: H, t-Butylgruppe, Methoxygruppe, Ethoxygruppe, t-Butylethergruppe, iso-Propylgruppe und t-Amylgruppe.

X bezeichnet ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom.

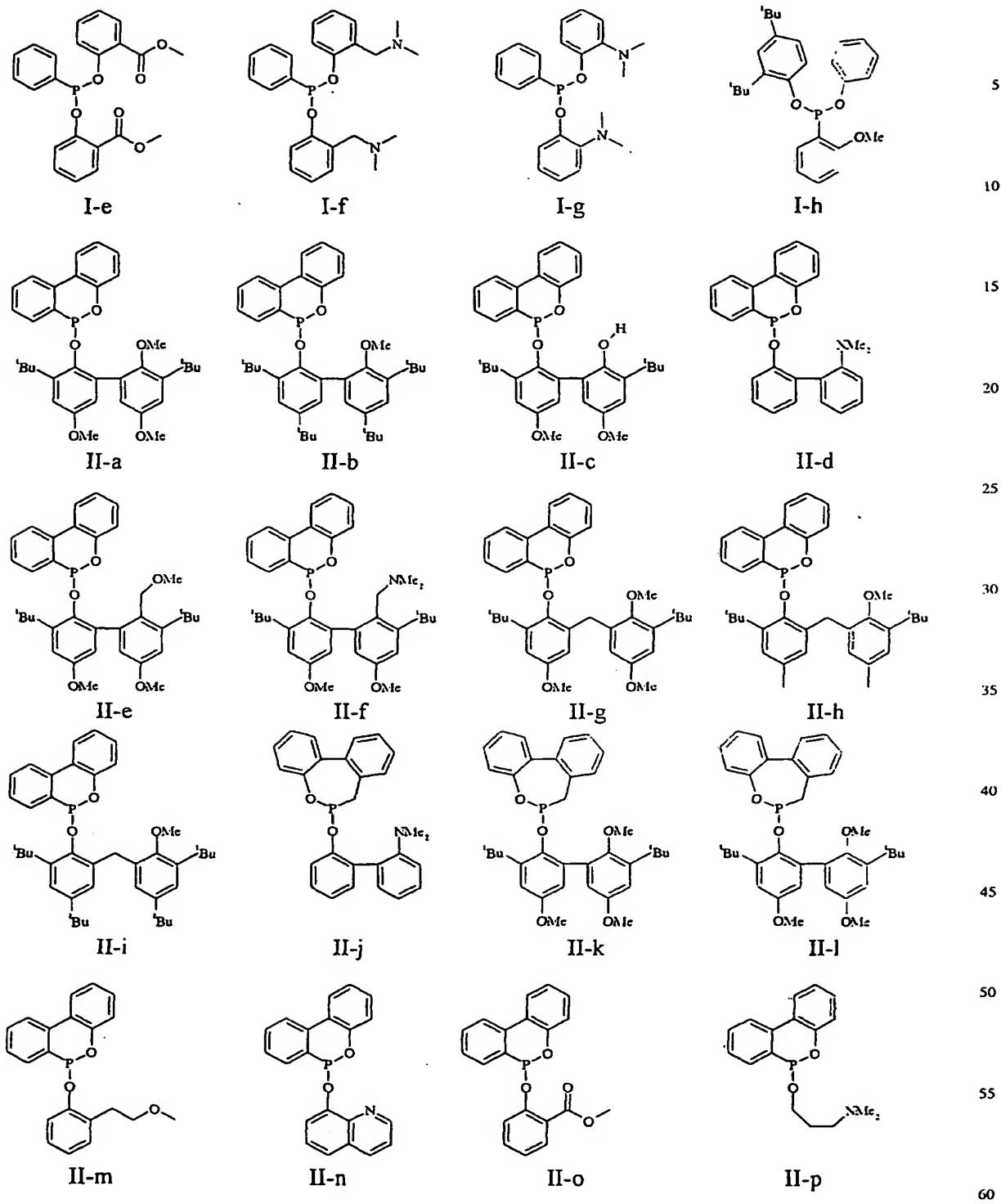
Q^1 und Q^2 stehen jeweils für einen Methylenrest oder eine Gruppe der Formel $CR^{14}R^{15}$, wobei R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^7_a besitzen. Die Indices n und m stehen jeweils für 0 oder 1.

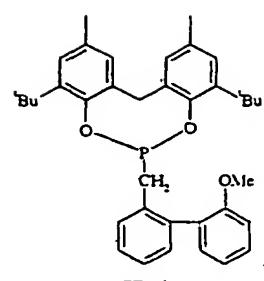
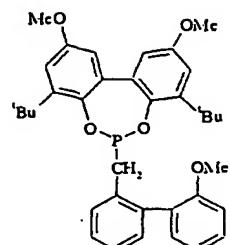
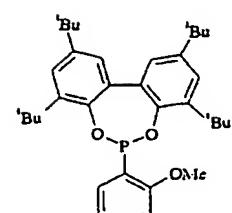
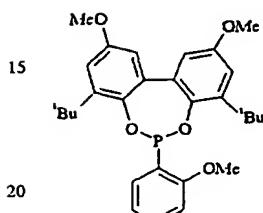
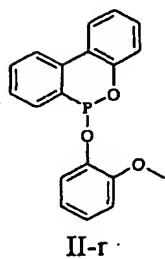
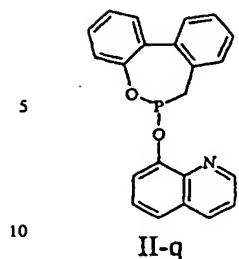
Liganden des Typs A, die im erfundungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind beispielsweise:

Tabelle 1

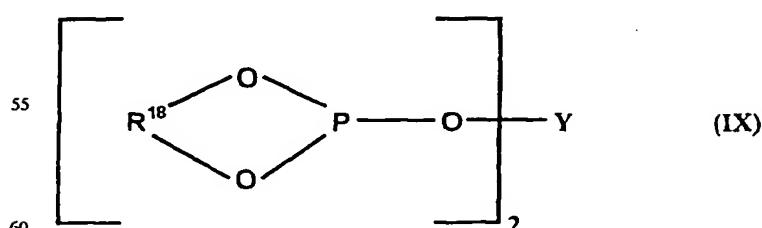
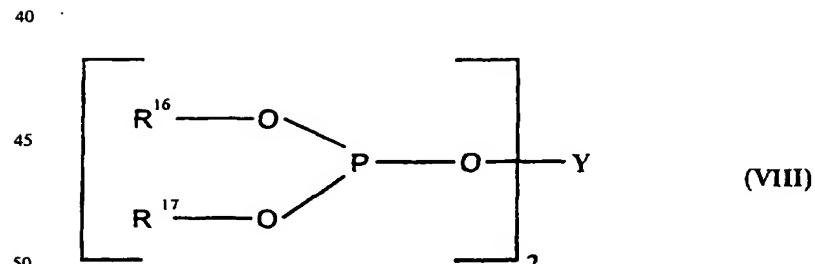
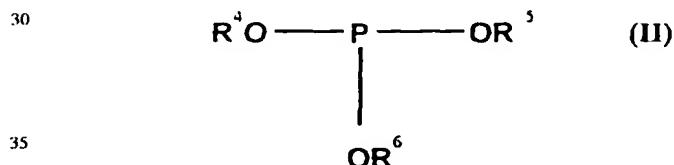


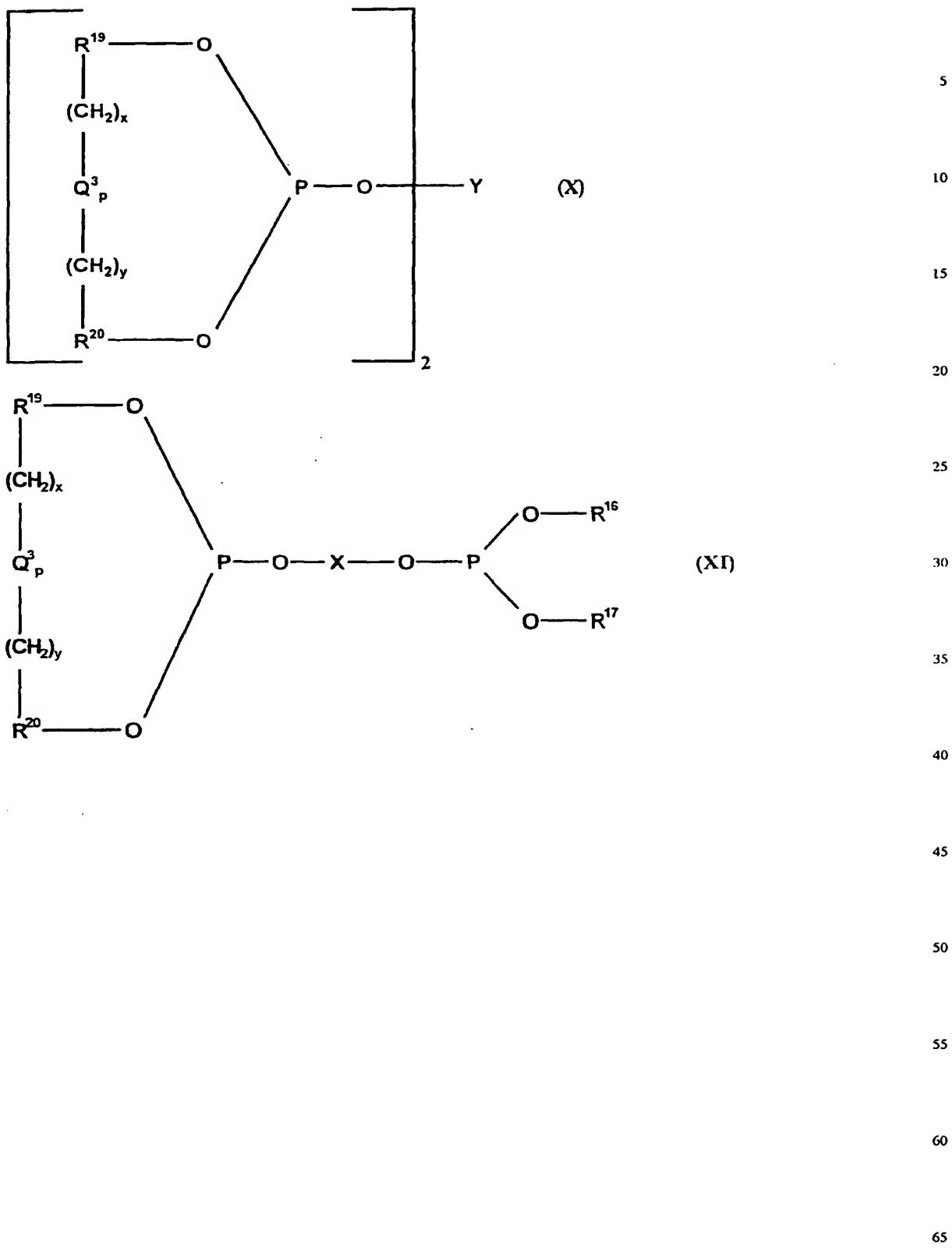
DE 199 54 510 A 1

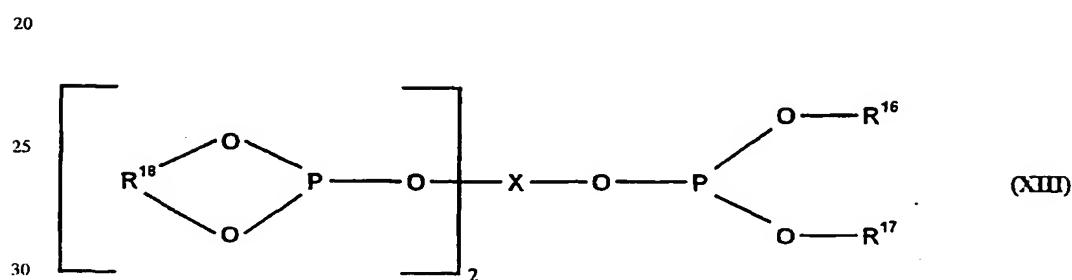
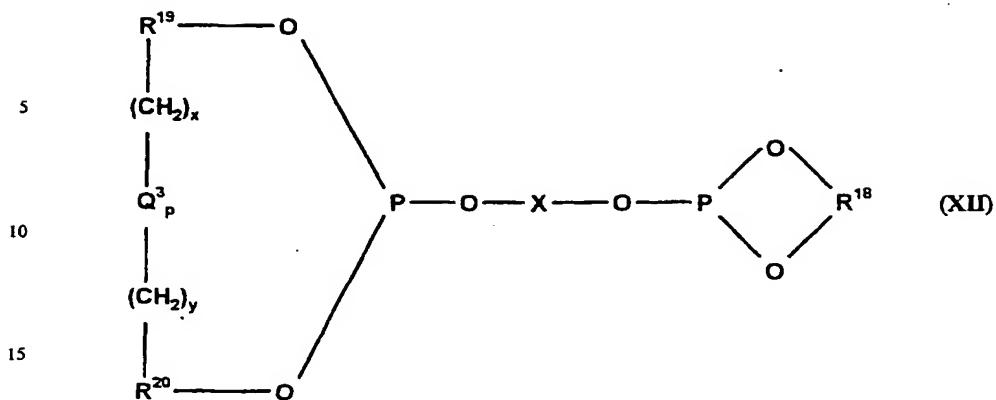




25 Im erfindungsgemäßen Verfahren können als Ligand B eingesetzt werden:







35 Die Reste bzw. Substituenten stehen für
 R^{16} , R^{17} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sein können und
 R^{18} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen und
 R^{19} , R^{20} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sein können,
40 Q^3 : $(CR^{21})_2$, O, S, NR^{21} , $Si(R^{21})_2$, CO, wobei R^{21} = H, substituierter oder unsubstituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenwasserstoffatomen,
 x , y , p : jeweils ganze Zahlen 0 bis 5,
 Y : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoff-

45 Beispiele für die Reste Y , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} sind z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Aryl, Phenyl-, oder Naphthylreste. Diese Reste können jeweils unsubstituiert oder z. B. mit Nitro-, Carboxylat-, Carbonyl-, Cyano-, Amino-, Hydroxyl-, Sulfonyl-, Silvyl-, Acyl-, Alkyl- oder Arylgruppen sowie Halogenen substituiert sein.

50 R¹⁶ und R¹⁷ stehen für einwertige, Y, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ und Q³ für zweiwertige Reste der o. g. Gruppen. Liganden dieses Typs sind bekannt; ihre Herstellung und Verwendung kann z. B. in den US-Patenten 4,668,651; 4,748,261; 4,769,498; 4,774,361; 4,885,401; 5,113,022; 5,179,055; 5,202,297; 5,235,113; 5,254,741; 5,264,616; 5,312,996; 5,364,950 und 5,391,801 nachgelesen werden.

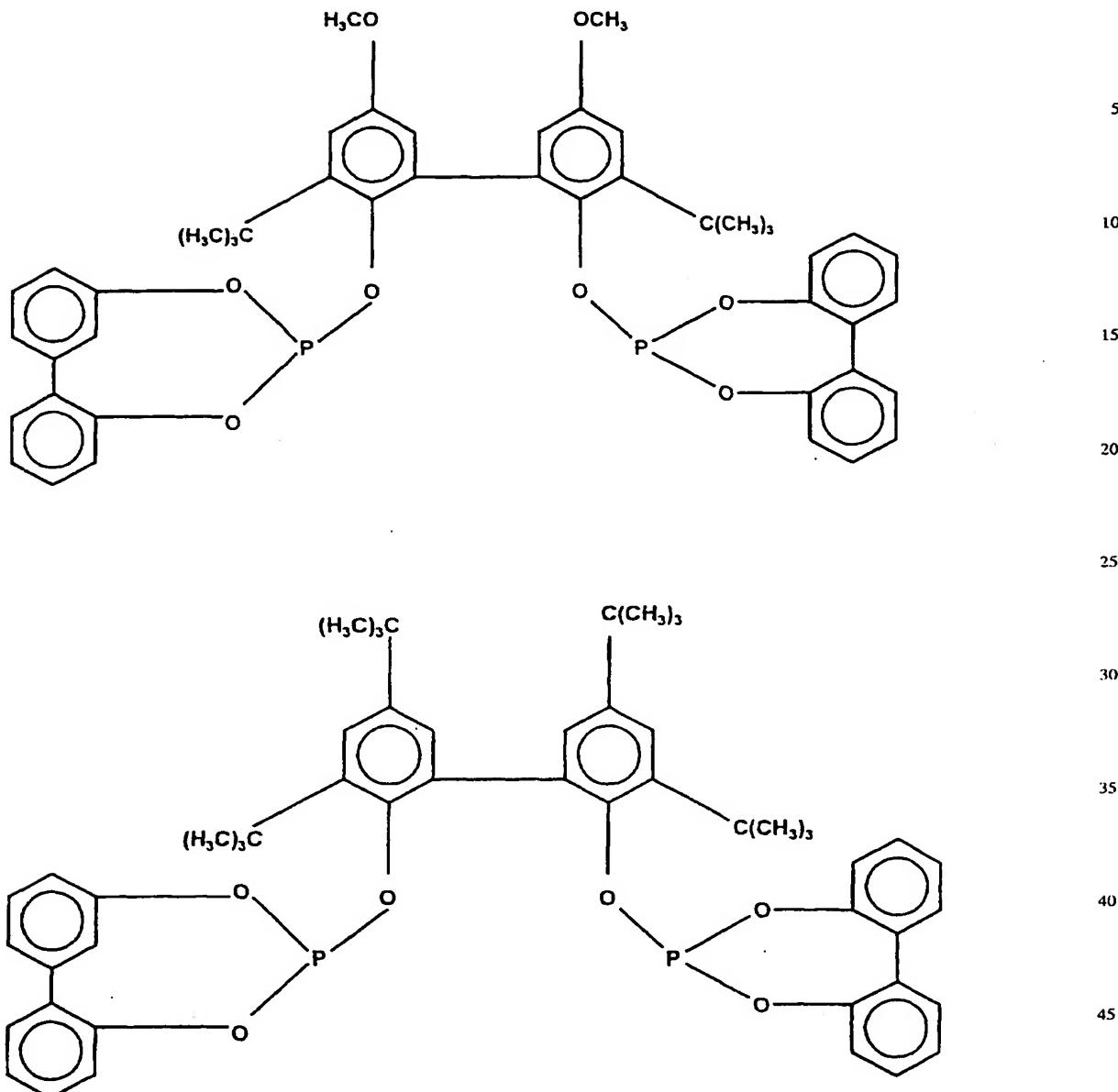
Als bevorzugte Liganden des Typs B können die folgenden Verbindungen eingesetzt werden:

55

60

65

DE 199 54 510 A 1



Der Katalysator, d. h. Metall der 8. Nebengruppe und Ligand A und B können homogen im Hydroformylierungsge-
misch, bestehend aus Edukt (Olefin) und Produkt (Aldehyde, Alkohole, Hochsieder), gelöst werden. Optional kann zu-
sätzlich ein Lösungsmittel wie z. B. Alkohole oder Aldehyde, hier wieder bevorzugt die Produkte der Hydroformylier-
ung, zugesetzt werden.

Die Edukte für eine Hydroformylierung gemäß dem Verfahren der Erfindung sind Olefine oder Gemische von Ole-
finen, insbesondere Monoolefine mit 4 bis 25, bevorzugt 4 bis 16, besonders bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen mit
end- oder innerständigen C-C-Doppelbindungen, wie z. B. 1- oder 2-Penten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-2, 3-Me-
thylbuten-1, 1,-2- oder 3-Hexen, das bei der Dimerisierung von Propen anfallende C₆-Olefingemisch (Dipropen), Hep-
tene, 2- oder 3-Methyl-1-hexen, Octene, 2-Methylheptene, 3-Methylheptene, 5-Methylhepten-2, 6-Methylhepten-2, 2-
Ethylhexen-1, das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende isomere C₈-Olefingemisch (Dibuten), Nonene, 2- oder
3-Methyloctene, das bei der Trimerisierung von Propen anfallende C₉-Olefingemisch (Tripropen), Decene, 2-Ethyl-1-oc-
ten, Dodecene, das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende C₁₂-Olefinge-
misch (Tetrapropen oder Tributen), Tetradecene, Hexadecene, das bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende C₁₆-
Olefingemisch (Tetrabuten) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher Anzahl von Kohlen-
stoffatomen (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefingemische, gegebenenfalls nach destillativer Trennung in Fraktionen
mit gleicher oder ähnlicher Kettenlänge. Ebenfalls können Olefine oder Olefingemische, die durch Fischer-Tropsch-Syn-
these erzeugt worden sind, sowie Olefine, die durch Oligomerisierung von Ethen erhalten wurden oder Olefine, die über
Methathesereaktionen zugänglich sind, eingesetzt werden. Bevorzugte Edukte sind C₄-, C₈-, C₉-, C₁₂- oder C₁₆-Olefin-
gemische.

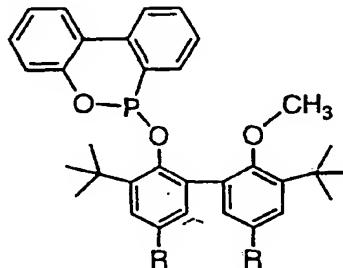
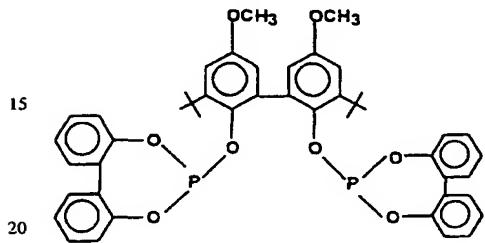
DE 199 54 510 A 1

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können unter Verwendung der heterofunktionalisierten Liganden α -Olefine, verzweigte, innenständige und innenständig verzweigte Olefine mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten hydroformyliert werden. Bemerkenswert ist dabei die hohe Ausbeute an endständig hydroformyliertem Olefin, selbst wenn im Edukt nur ein geringer Anteil an Olefinen mit endständiger Doppelbindung vorhanden war.

5 Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ligandenmischungen aus den Liganden A und B zeigen einen deutlichen synergistischen Effekt und liefern auch bei verzweigten Olefinen als Edukt bei guten Ausbeuten Produkte mit hoher Linearität, d. h. ein gutes n : i-Verhältnis der Produkte.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Anwendungsbereich beschränken, der sich aus den Patentansprüchen ergibt.

10 Exemplarisch wurden Hydroformylierungen von verschiedenen Olefinen mit den folgenden Liganden durchgeführt:



25 Ligand 1

Ligand 2 (R=OCH₃)

Zum Vergleich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde eine Mischung des Liganden 1 mit Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit (TDTBPP, Ligand 3) untersucht.

30 Ligand 1 entspricht dem Ligandentyp B, Ligand 2 dem Ligandentyp A. Alle %-Angaben sind Gcw-%.
Die Versuche wurden in 300-ml-Laborautoklaven der Fa. Berghof durchgeführt. Hierzu wurden 60 g Olefin + 40 g Texanol im Autoklaven vorgelegt. Der/die Ligand(en) und der Rh-Precursor wurden in 60 g Texanol gelöst und beim Versuchsstart über eine Druckpipette zudosiert. Als Katalysatorprecursor wurde 0,135 g Rhodiummononanoat eingesetzt (entspricht 200 mg/kg Rh). Synthesegas (50 Vol.-% H₂, 50 Vol.-% CO) wurde über einen Begasungsrührer so eindosiert, daß der Druck konstant gehalten wurde. Die Reaktionsdauer betrug 8 h, die Rührerdrehzahl 1000 Umdrehungen/min. Die 35 Versuche wurden bei 140°C und 20 bar durchgeführt.

Versuch 1

40 In einem Versuch mit 200 ppm Rh, Ligand 1 (P : Rh=10 : 1) und 60 g 2,4,4-Trimethylpenten-2, einem verzweigten Olefin mit innenständiger Doppelbindung wurde bei 140°C und 20 bar nach 8 Stunden nur 1,6% 3,5,5-Trimethylhexanal gebildet.

Versuch 2

45 In einem Versuch mit 200 ppm Rh, Ligand 1 (P : Rh = 10 : 1) und 60 g 2,4,4-Trimethylpenten-1 wurde bei 140°C und 20 bar nach 8 Stunden ein Umsatz zu 3,5,5-Trimethylhexanal von 76,5% erzielt.

Versuch 3

50 In einem Versuch mit 200 ppm Rh, Ligand 1 (P : Rh = 10 : 1) und 60 g eines Gemisches unverzweigter Octene mit ca. 3,3% Gehalt an 1-Octen wird bei 140°C und 20 bar nach 8 Stunden ein Umsatz zu n-Nonanal von 91,9% erzielt. Mit dem Liganden erhält man somit eine ausgezeichnete Selektivität zu 1-Nonanal.

Versuch 4

55 In einem Versuch mit 200 ppm Rh, Ligand 2 (P : Rh = 10 : 1) und 60 g 2,4,4-Trimethylpenten-2 wird nur ein Umsatz zu 3,5,5-Trimethylhexanal von 11,3% erzielt, aber das Produktgemisch enthält 63,8% 2,4,4-Trimethylpenten-1.

Versuch 5

60 In einem Versuch mit 200 ppm Rh, Ligand 2 (P : Rh = 10 : 1) und 60 g 2,4,4-Trimethylpenten-1 wird ein Umsatz zu 3,5,5-Trimethylhexanal von 46,4% erzielt.

Versuch 6

65 In einem Versuch mit 200 ppm Rh, Ligand 2 (P : Rh = 10 : 1) und 60 g eines Gemisches unverzweigter Octene mit ca. 3,3% Gehalt an 1-Octen wird bei 140°C und 20 bar ein Umsatz zu n-Nonanal von 27,7% bei einem Gesamtumsatz von ca. 70% erzielt.

DE 199 54 510 A 1

Versuch 7

Mit 200 ppm Rh, dem Liganden 1 (P : Rh-Verhältnis 10 : 1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit bei einem Umsatz von 40% ein n/iso-Verhältnis von 3,53.

5

Versuch 8

Mit 200 ppm Rh, dem Liganden 2 (P : Rh-Verhältnis 10 : 1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man bei einem im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit bei einem Umsatz von 30% ein n/iso-Verhältnis von 0,7.

10

Versuch 9

Mit 200 ppm Rh, dem Liganden 1 (P : Rh-Verhältnis 2 : 1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit bei einem Umsatz von 70% ein n/iso-Verhältnis von 0,96.

15

Versuch 10

Mit 200 ppm Rh, einer Mischung aus Ligand 1 und Ligand 2 (jeweils P : Rh = 5 : 1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit ein n/iso-Verhältnis von 1,83 bei einem Umsatz von 73%. Mit der Mischung wird überraschenderweise ein Umsatz erzielt, der wesentlich höher ist als der mit den einzelnen Liganden erzielbare Umsatz bei gleichzeitig noch hohem n/i-Verhältnis.

20

Versuch 11

Mit 200 ppm Rh, einer Mischung aus Ligand 1 (P : Rh = 5 : 1) und Ligand 2 (P : Rh = 10 : 1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit ein n/iso-Verhältnis von 1,29 bei einem Umsatz von 83%. Mit der Mischung wird somit bei gutem n/i-Verhältnis ein noch höherer Umsatz als in Versuch 11 erzielt.

25

Die Mischungen der Liganden 1 und 2 zeigen somit einen deutlichen synergistischen Effekt.

Versuche 12 bis 14

30

Vergleichsbeispiele

Versuch 12

35

Mit 200 ppm Rh, einer Mischung aus Ligand 1 und Ligand 3 (jeweils P : Rh = 10 : 1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit bei einem Umsatz von 37% ein n/iso-Verhältnis von 3,41.

40

Versuch 13

Mit 200 ppm Rh, einer Mischung aus Ligand 1 (P : Rh = 5 : 1) und Ligand 3 (P : Rh = 10 : 1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit ein n/iso-Verhältnis von 3,61 bei einem Umsatz von nur 40%.

45

Versuch 14

50

Mit 200 ppm Rh, einer Mischung aus Ligand 1 (P : Rh = 2 : 1) und Ligand 3 (P : Rh = 10 : 1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit ein n/iso-Verhältnis von 0,71 bei einem Umsatz von 93%. Mischungen zwischen Ligand 1 und Ligand 3 verhalten sich additiv. Ein synergistischer Effekt auf den Umsatz wie bei der erfundungsgemäß eingesetzten Mischung aus Ligand 1 und Ligand 3 ist nicht zu beobachten.

55

Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

60

65

Tabelle 3:

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

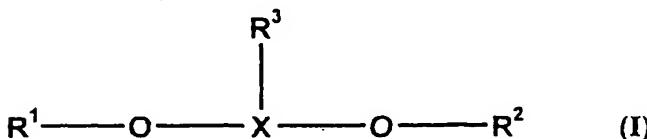
	Ligand P : Ph	Einsatzolefin	Umsatz %	Selektivität n:i
1	1, 10 : 1	2,4,4-Trimethylpenten-2	1.6	
2	1, 10 : 1	2,4,4-Trimethylpenten-1	76,5	
3.	1, 10 : 1	n-Octene	91.9	
4.	2, 10 : 1	2,4,4-Trimethylpenten-2	11.3	
5.	2, 10 : 1	2,4,4-Trimethylpenten-1	46,4	
6.	2, 10 : 1	n-Octen	70,0	0,65
7.	1, 10 : 1	Di-n-Buten	40	3,53
8.	2, 10 : 1	Di-n-Buten	30	0,7
9.	1, 2 : 1	Di-n-Buten	70	0,96
10.	1, 5 : 1 + 2, 5 : 1	Di-n-Buten	73	1,83
11	1, 5 : 1 + 2, 10 : 1	Di-n-Buten	83	1,29
12	1, 10 : 1 + 3, 10 : 1	Di-n-Buten	37	3,41
13	1, 5 : 1 + 3, 10 : 1	Di-n-Buten	40	3,61
14	1, 2 : 1 + 3, 10 : 1	Di-n-Buten	93	0,71

DE 199 54 510 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden mit 4 bis 25 Kohlenstoffatomen durch katalytische Hydroformylierung der entsprechenden Olefine, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein Metall der 8. Nebengruppe des Periodensystems in Gegenwart eines Liganden A der Formel I

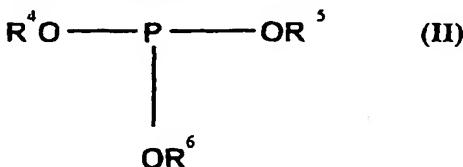
5



mit $X = As, Sb$ oder P und

R^1, R^2, R^3 : substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei zwei der Reste R^1, R^2, R^3 eine kovalente Verknüpfung aufweisen können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Kohlenwasserstoffreste R^1, R^2, R^3 ein Heteroatom aus der Gruppe O, S, N, F, Cl, Br, I, Se und Te enthält, und eines Liganden B der Formel II

15



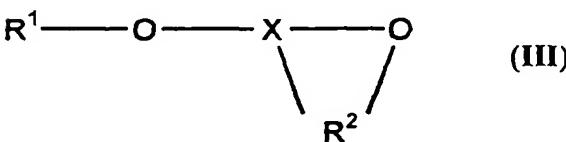
25

mit R^4, R^5, R^6 : substituierter oder unsubstituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

wobei je zwei der Reste R^4, R^5 und R^6 eine kovalente Verknüpfung aufweisen können, verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ligand A der Formel III

30



35

mit $X = As, Sb$ oder P und

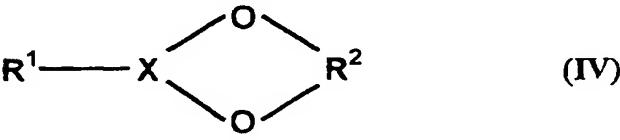
R^1, R^2 : substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

mit der Maßgabe, daß R^1 oder R^2 ein Heteroatom aus der Gruppe O, S, N, F, Cl, Br, I, Se und Te enthalten, verwendet wird.

40

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ligand A der Formel IV

45



50

mit $X = As, Sb$ oder P und

R^1, R^2 : substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

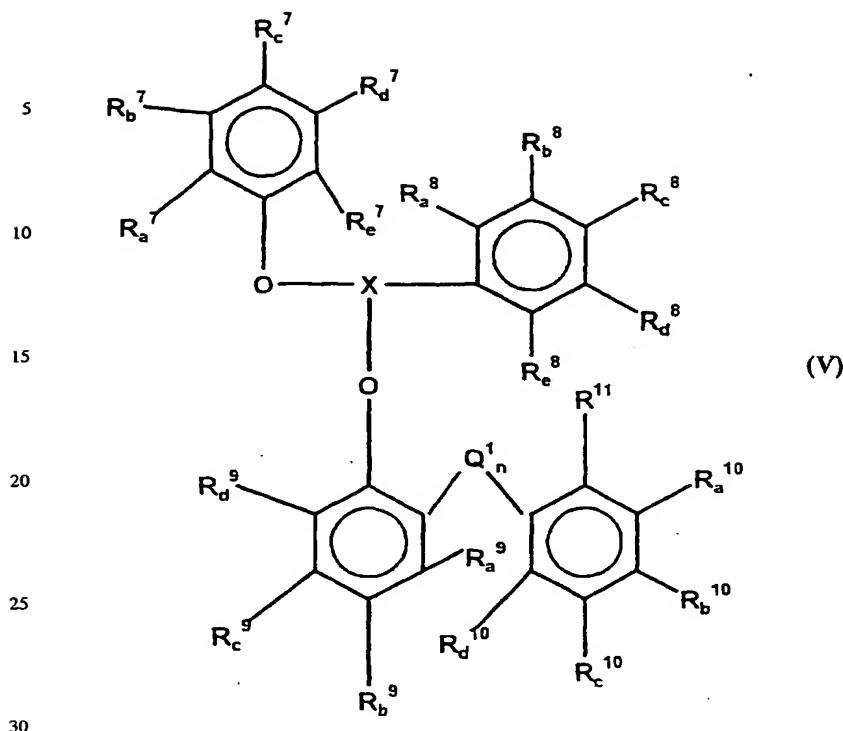
mit der Maßgabe, daß R^1 oder R^2 ein Heteroatom der Gruppe O, S, N, F, Cl, Br, I, Se und Te enthalten, verwendet wird.

55

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ligand A der Formel V

60

65



mit $X = \text{As, Sb oder P}$,
 $R_7^7, R_8^8, R_9^9, R_{10}^{10} = \text{H, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, aliphatische oder aromatische Alkoxygruppen, jeweils mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten mit den Indices a-c jeweils für gleiche oder verschiedene Substituenten stehen können,}$
 $R^{11} = -\text{O}-R^{12}, -\text{CH}_2-\text{O}-R^{12}, -\text{COOR}^{12}, -\text{COOM}, -\text{SR}^{12},$
 $-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}, -\text{CH}_2\text{NR}^{12}\text{R}^{13}, -\text{N} = \text{CR}^{12}\text{R}^{13},$
 $-\text{CH}_2\text{COOM}$, wobei R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sein können und die gleiche Bedeutung wie R_7^7 besitzen und $M = \text{H, Li, Na, K, NH}_4$ bedeutet,
 $Q^1 = \text{CR}^{14}\text{R}^{15}$, wobei R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sein können und die gleiche Bedeutung wie R_7^7 besitzen und

$n = 0$ oder 1 ,
 verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ligand A der Formel VI

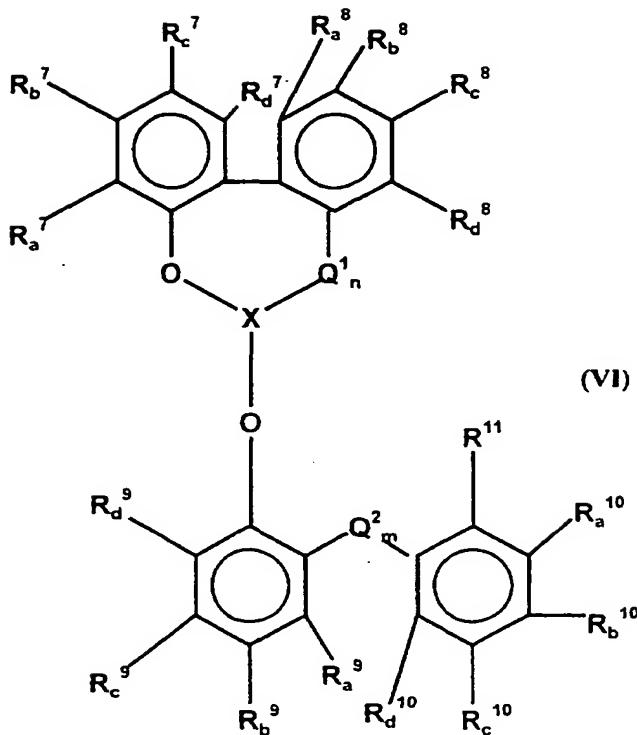
45

50

55

60

65



mit $X = As, Sb$ oder P ,
 $R^7_{a-d}, R^8_{a-d}, R^9_{a-d}, R^{10}_{a-d} = H$, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, aliphatische oder aromatische Alkoxygruppe jeweils mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten mit den Indices a-d jeweils für gleiche oder verschiedene Substituenten stehen können,

$R^{11} = -O-R^{12}, -CH_2-O-R^{12}, -COOR^{12}, -COOM, -SR^{12}, -NR^{12}R^{13}, -CH_2NR^{12}R^{13}, -N = CR^{12}R^{13}, -CH_2COOM$,
 $Q^1, Q^2 = CR^{14}R^{15}$, wobei R^{12}, R^{13}, R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sein können und die gleiche Bedeutung wie R^7_a besitzen, $M = H, Li, Na, K, NH_4$ bedeutet und

$n, m = 0$ oder 1
verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ligand A der Formel VII

5

10

15

20

25

30

35

40

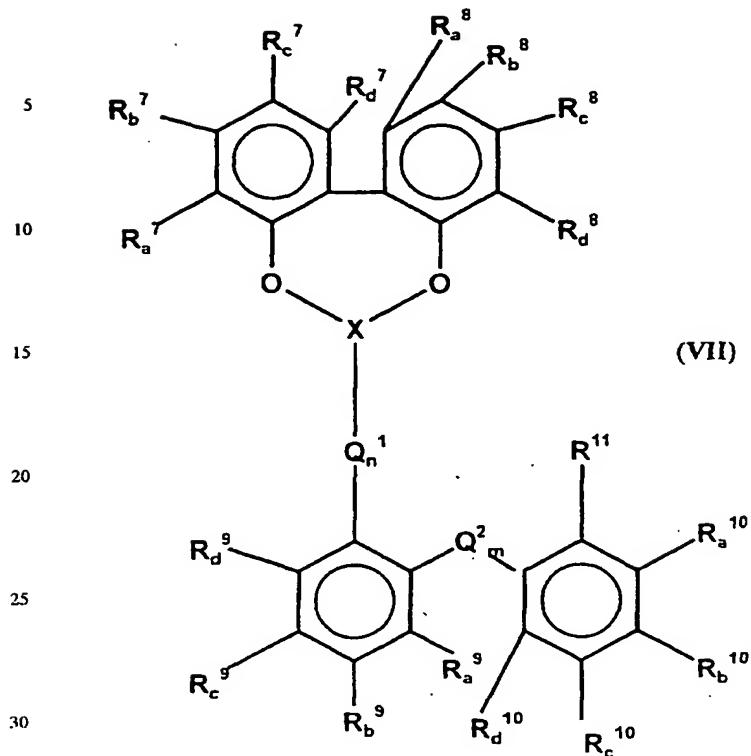
45

50

55

60

65



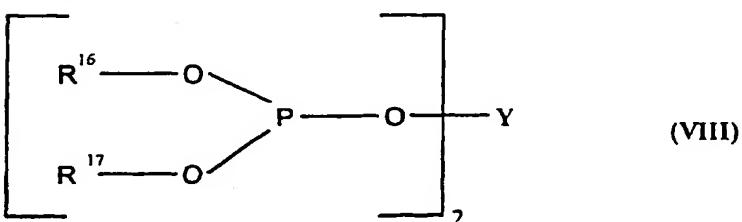
mit $X = \text{As, Sb oder P}_2$

$R^7_{a-d}, R^8_{a-d}, R^9_{a-d}, R^{10}_{a-d} = \text{H, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, aliphatische oder aromatische Alkoxygruppe jeweils mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten mit den Indices a-d jeweils für gleiche oder verschiedene Substituenten stehen können,}$

$R^{11} = -\text{O}-R^{12}, -\text{CH}_2-\text{O}-R^{12}, -\text{COOR}^{12}, -\text{COOM}, -\text{SR}^{12}, -\text{NR}^{12}R^{13}, -\text{CH}_2\text{NR}^{12}R^{13}, -\text{N} = \text{CR}^{12}R^{13}, -\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M},$
 $Q^1, Q^2 = \text{CR}^{14}R^{15}, \text{wobei } R^{12}, R^{13}, R^{14} \text{ und } R^{15} \text{ gleich oder verschieden sein können und die gleiche Bedeutung wie } R^7 \text{ besitzen, } M = \text{H, Na, K bedeutet und}$

$n, m = 0 \text{ oder } 1$
 verwendet wird.

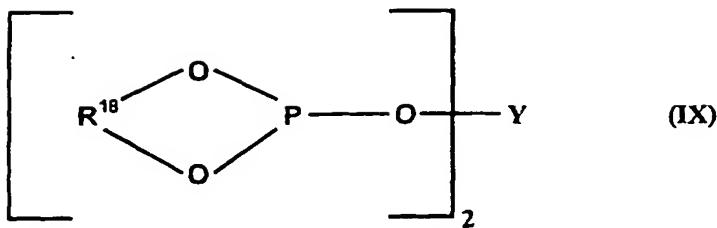
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Ligand B Verbindungen der Formel VIII



mit R^{16}, R^{17} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sein können und
 Y : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Ligand B Verbindungen der Formel IX

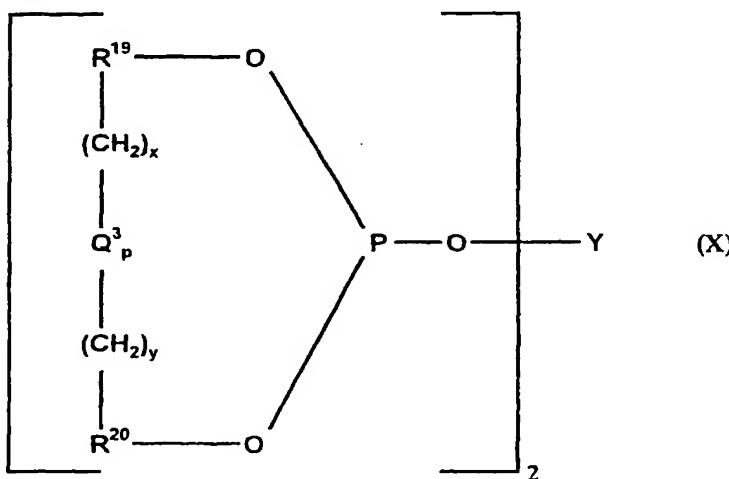
DE 199 54 510 A 1



mit R^{18} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen und

Y : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Ligand B Verbindungen der Formel X



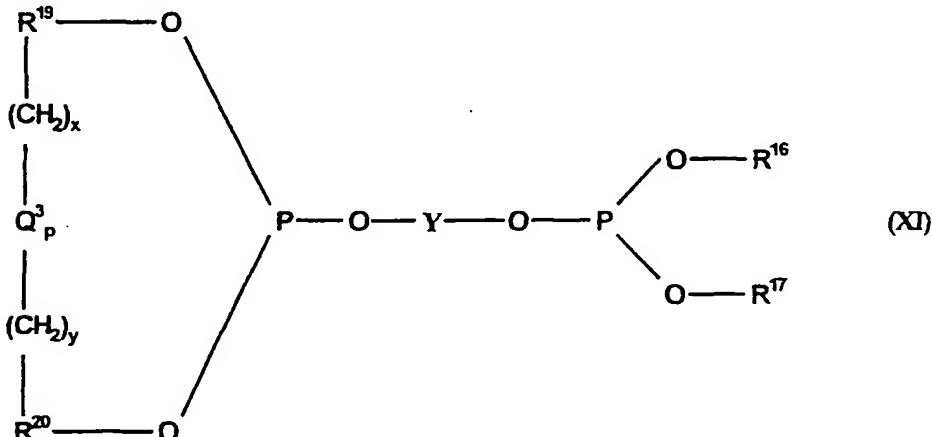
mit R^{19} , R^{20} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sein können,

Q^3 : $C(R^{21})_2$, O , S , NR^{21} , $Si(R^{21})_2$, CO , wobei $R^{21} = H$, substituierter oder unsubstituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenwasserstoffatomen,

Y : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen und

$x, y, p: 0$ bis 5 eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Ligand B Verbindungen der Formel XI



mit R^{16} , R^{17} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50

DE 199 54 510 A 1

Kohlenstoffatomen, wobei R¹⁶ und R¹⁷ gleich oder verschieden sein können,
R¹⁹, R²⁰: aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50

Kohlenstoffatomen, wobei R¹⁹ und R²⁰ gleich oder verschieden sein können,

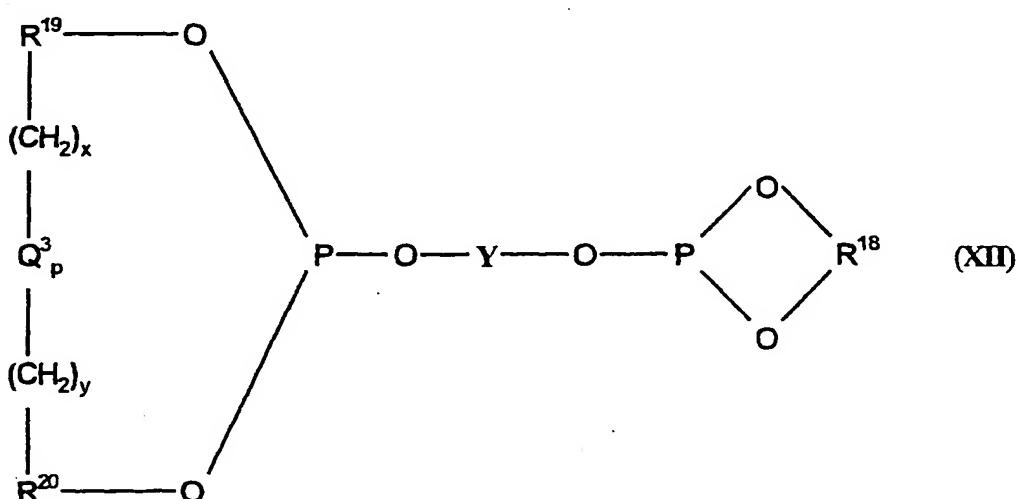
Q³: C(R²¹)₂, O, S, NR²¹, Si(R²¹)₂, CO, wobei R²¹ = H, substituierter oder unsubstituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenwasserstoffatomen,

x, y, p: 0 bis 5 und

Y: aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen

eingesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Ligand B Verbindungen der Formel XII



mit R¹⁸, R¹⁹, R²⁰: aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R¹⁵, R¹⁹ und R²⁰ gleich oder verschieden sein können,

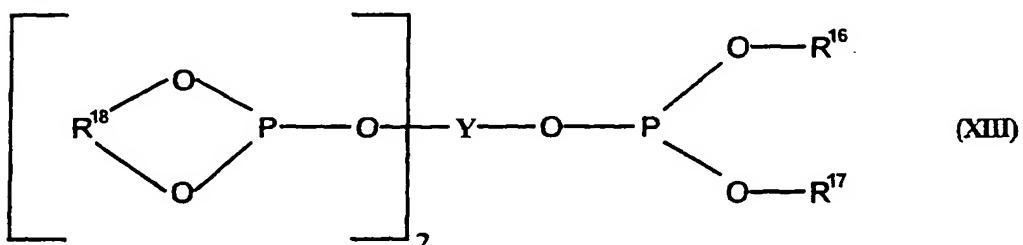
Q³: C(R²¹)₂, O, S, NR²¹, Si(R²¹)₂, CO, wobei R²¹ = H, substituierter oder unsubstituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenwasserstoffatomen,

x, y, p: 0 bis 5 und

Y: aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen

eingesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Ligand B Verbindungen der Formel XIII



mit R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸: aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sein können und

Y: aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen

eingesetzt werden.

60

65